

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

003991871

WPI Acc No: 84-137415/198422

Photosetting adhesive compsns. - comprise mixt. of (meth)acrylic acid ester(s), e.g. methacrylic terminated polybutadiene, and polymerisation initiator

Patent Assignee: HITACHI LTD (HITA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 59071317	A	19840423	JP 82179803	A	19821015		198422 B

Priority Applications (No Type Date): JP 82179803 A 19821015

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 59071317	A		6			

Abstract (Basic): JP 59071317 A

Compsns. comprise (A) 40-90 wt. pts. of cpd. (1) or $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{COOCH}(\text{R}_2)\text{CH}_2\text{OH}$ (2), and/or $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{COOCH}_2\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OR}_2$ (3) or $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{COOCH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{OR}_2$ (4); (where R1 is H or methyl and R2 is 2-8C alkyl); (B) 10-60 wt. pts. of a cpd. having 2 or more (meth)acryl gps. per molecule; and (C) 0.5-5 wt. pts. photopolymerisation initiator.

(B) is pref. poly-1,2-butadiene contg. both terminal methacryl gps. (mol. wt.: about 2000); bisphenol A-diglycidylether-di-acrylate; 2,2-bis(4-acryloyl -polyoxyethylene-oxyphenyl)propane (mol. wt.: about 500) or trimethylolpropane-trimethacrylate. (C) is e.g. benzyl-dimethyl-ketal.

Adhesion to glass, plastics, metals, etc. is good. Moisture- and stain-resistance are good. Toughness and flexibility are high. Esp. suitable for adhesion of transparent or semi-transparent substances.

0/1

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—71317

⑤ Int. Cl.³
C 08 F 220/28
2/48
220/20
C 09 J 3/14

識別記号

庁内整理番号
7308—4 J
7102—4 J
7308—4 J
7102—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 光硬化型接着性組成物

① 特 願 昭57—179803

② 出 願 昭57(1982)10月15日

⑦ 発 明 者 須藤亮一

横浜市戸塚区吉田町292番地株
式会社日立製作所生産技術研究
所内

⑧ 発 明 者 三輪広明

横浜市戸塚区吉田町292番地株

式会社日立製作所生産技術研究
所内

⑦ 発 明 者 渡辺猛志

横浜市戸塚区吉田町292番地株
式会社日立製作所生産技術研究
所内

① 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

⑭ 代 理 人 弁理士 薄田利幸

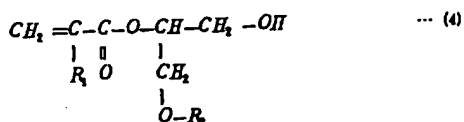
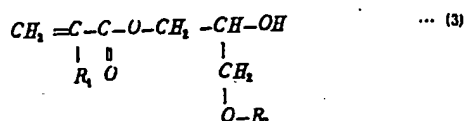
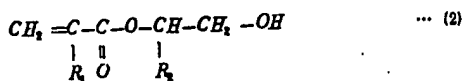
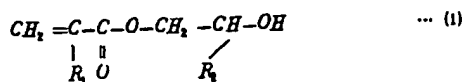
明 細 書

1 発明の名称 光硬化型接着性組成物

2 特許請求の範囲

下記の(イ)、(ロ)、(ハ)の項に示すそ
れぞれの化合物および配合量の混合物を主成分
として含んでなることを特徴とする光硬化型接
着性組成物。

(イ) 下記的一般式(1)もしくは(2)で表わされ
る化合物または／および下記的一般式(3)もしく
は(4)で表わされる化合物…40～90重量部：



(但し、一般式(1)、(2)、(3)(4)中、 R_1 はHまたは
メチル基、 R_2 は炭素数2～8のアルキル基であ
る)

(ロ) 1分子中にアクリル基またはメタクリ
ル基を2個以上有する一般化合物

…10～60重量部：

(ハ) 光重合開始剤…5～8重量部。

3 発明の詳細な説明

本発明は被着物の一方または両方が透明また
は半透明体からなるものを接着する光硬化接着
性組成物に関する。

光ディスク記録媒体、液晶表示装置、レンズ
多重ガラス板など電子機器用部品または光学機
器用部品などの製造に当っては、透明または半
透明のガラス材、プラスチック材からなる部品
を接着する工程がある。例えば、エア・サンド
イッチ構造の光ディスク記録媒体を製造するに
当って、ガラスまたはプラスチック基板と、金
属やプラスチック材からなるギャップ出し材を
貼り合わせる工程、また、液晶表示装置を製造

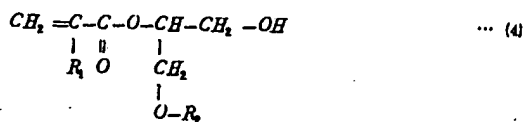
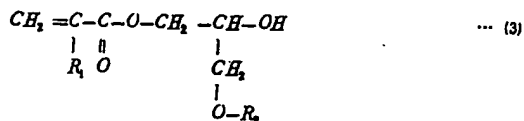
するに当って、2枚のガラスまたはプラスチック基板の週辺を貼り合わせる工程などがある。

従来、光硬化型接着剤として2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを含む組成物などが知られていた。これらの組成物は、接着直後の接着性は優れていたが、前述の電子機器用部品、光学機器用部品に適用したとき、下記の(ア)、(イ)、(ロ)の項に示すような問題点があり、実用上の障害となっていた。

(ア) 液状の組成物が吸湿し易いため、吸湿して成分物質を分離して白化したり、ゲル化したりする。

(イ) 光硬化した組成物が吸湿し易いため、吸湿によって寸法変化を生じたり、透湿して、部品内部へ湿気を導き、部品の性能を低下させる。また、吸湿品の接着性が低下する。

(ロ) 液状の組成物中のモノマーが蒸発し易いため、光硬化中にモノマーが揮発し、部品の機能部分を汚染し、部品の性能低下をもたらす。



(但し、一般式(1)、(2)、(3)、(4)中、 R_1 はHまたはメチル基、 R_2 は炭素数2～8のアルキル基である)

(ロ) 1分子中にアクリル基またはメタクリル基を2個以上有する一般化合物

… 10～80重量部：

(ハ) 光重合開始剤 … 0.5～5重量部。

ここで、上記した成分物質について説明する。

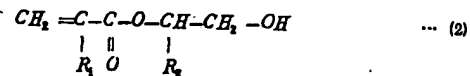
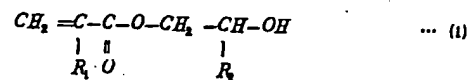
上記の成分物質(イ)は、本発明の光硬化型接着性組成物の主成分を構成するものの内の主要な成分であって、該組成物に接着性、耐湿性、強靱性、可撓性を付与するとともに、比較的分子量が大きく非揮発性であるため、接着層周辺の機能部分を汚染したり、プラスチック製

また、光硬化した組成物内の未反応モノマーが多く、これが徐々に揮発して、部品を経時的に劣化させる。

本発明の目的は、上記した従来技術の欠点をなくし、ガラス、プラスチック、金属などとの接着性が良く、しかも耐湿性、非汚染性が優れた光硬化型接着組成物を提供することにある。

本発明の光硬化型接着性組成物の特徴とするところは、下記の(イ)、(ロ)、(ハ)成分物質のそれぞれの配合割合で混合したものを主成分として含んでなることにある。すなわち、成分物質と配合割合：

(イ) 下記的一般式(1)もしくは(2)で表わされる化合物または／および下記的一般式(3)もしくは(4)で表わされる化合物 … 40～90重量部：



被着物を溶解などによって損傷することがなくしかも透明な硬化物を与える。

一般式(1)、(2)、(3)、(4)で示される化合物は、 R_2 の炭素数が2～8の範囲である。この炭素数が2未満になると、該光硬化型接着性組成物の吸湿性が大きくなり、液が白濁、相分離を起したり、硬化物の寸法安定性が低下する。そして、該組成物が部品周辺を汚染する。また、 R_2 の炭素数が9以上になると、該光硬化型接着性組成物が高粘度になったり、硬化速度や接着性が低下したりして実用性を失なう。

成分物質(イ)の配合量が前述の配合範囲より少ないと該組成物の接着性が低下し、多過ぎると、硬化物の架橋密度が低下するため、加熱により流動したり、機械的強度が低下する。

成分物質(イ)は、それらの化合物が有する特殊な化学構造のために、後述する成分物質(ロ)ときわめて良く相溶する性質を有する。

次に、成分物質(ロ)は、本発明にかかわる光硬化型接着性組成物中において、機械的強度

の向上、硬度調節、粘度調節などの役割を果たす。

成分物質(ロ)は、1分子中にアクリル基またはメタクリル基を2個以上有し、前記の成分物質(イ)と相溶するものならば特に限定はないが例えば、分子量が200以上の次のものが有用である。

末端にアクリル基もしくはメタクリル基を有し、かつ分子内にポリブタジエン骨格を有する分子量500～10,000の高分子物質(例えば、日本曹達社製：商品名TE2000など)、ビスフェノールAジグリシジルエーテルのジアクリレートもしくはジメタクリレート、

2, 2-ビス(4-アクリロイルポリオキシエチレンオキシフェニル)プロパンもしくは2, 2-ビス(4-メタクリロイルポリオキシエチレンオキシフェニル)プロパン、

トリメチロールプロパントリアクリレートもしくはトリメチロールプロパントリメタクリレート、イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロ

ただし、1分子中にアクリル基またはメタクリル基を2個以上有する化合物(成分物質(ロ))は接着性を低下させる傾向が強いので、本発明の組成物への添加を必要最小限に保つべきである。

次に、成分物質(ハ)の光重合開始剤は、光照射によりラジカルを生じ、アクリル基またはメタクリル基をラジカル重合させるものならば特に限定はないが、例えば次のものが有用である。すなわち、

ベンジル類、

ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾイン類、

ベンゾフェノン類、

アセトフェノン類、

2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントンなどのチオキサントン類、

2-エチルアントラキノン、2-メチルアントラキノンなどのアントラキノン類、

キシエチルアクリレートもしくは2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応生成物、ヘキサメチレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルアクリレートもしくは2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応生成物などからなるウレタンアクリレートもしくはウレタンメタクリレート。

本発明の光硬化型接着性組成物における特長は、分子中に水酸基を含有し、耐湿性で比較的に分子量の大きい、モノアクリレートもしくはモノメタクリレートである成分物質(イ)を主要成分とすることによって、非揮発性、接着性、耐湿性、可撓性を目標とする水準以上に保つことを可能にした点にある。

光硬化型樹脂の接着性を向上するには、成分物質(イ)のようなモノアクリレートもしくはモノメタクリレートを多くする方が望ましい。しかし、成分物質(イ)が多過ぎると樹脂硬化物自体の機械的強度が低下するため、成分物質(ロ)を加えて強度を補うことが必要となった。

ベンジルジメチルケタールなどのベンジルケタール類、

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オンなどがある。

本発明の光硬化型接着性組成物は、(イ)、(ロ)、(ハ)の成分物質だけで十分所期の目的を達成するものであるが、さらに性能改良のため、本来の特性を変えない範囲で、例えば下記のような公知の材料を添加することができる。

機械的特性の改質、粘度調節などのための充填剤：シリカ粉、アルミナ粉、炭酸カルシウム粉など。

粘度調節、硬度調節などのための希釈剤、架橋剤：ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレートなど。

吸湿時の接着性を安定化するためのシランカ

カップリング剤：α-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、α-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N-β-(N-ビニルベンジルアミノ)エチル-α-アミノプロピルメトキシシランなど。

本発明の光硬化型接着性組成物に対する前記の充填剤の添加量は50重量%以内、また、希釈剤や架橋剤の添加量は20重量%以内、シランカップリング剤の添加量は6重量%以内が望ましい。

以下に、本発明を実施例につきさらに詳細に説明するとともに、比較例を掲げて本発明の効果を実証する。

実施例 1

成分物質(イ)として、1-エチル-2-ヒドロキシエチルメタクリレートと2-エチル-2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの等量混合物を選び、これに2, 2-ビス(4-アクリロイルポリオキシエチレンオキシフェニル)

量%以下でガラス・組成物間の剝離、40重量%以上で組成物自体の破壊であった。

電子機器用部品などの接着部分は、6MPa以上の高接着力と信頼性を要求する場合が多い。この基準に合致する組成は、成分物質(イ) / (成分物質(イ) + 成分物質(ロ))が40~90重量%の範囲にある。

比較例 1

本発明によるものでない組成物である第2図の表に示す組成No. 14~18のものを調製し、それらの特性を調べたところ、第3図の表に示すようなものであった。

ここで用いた光重合開始剤は、次に説明する実施例2におけるものと同じ、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンである。

実施例 2

本発明の実施例である、第2図の表に示す組成No. 1~13のものを調製し、それらの特性を調べたところ、第3図の表に示すようなものであった。

プロパン(分子量：約500、共栄社油脂製BP&EA)を成分物質(ロ)として配合した。さらに成分物質(イ)と成分物質(ロ)の和が100重量部に対して、2重量部の成分物質(ハ)である光重合開始剤ベンジルジメチルケタールを加え、光硬化型接着性組成物を作った。

清浄なソーダガラス板にα-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン3重量%入りインプロビルアルコールを塗布し、100℃で30分間加熱し、該シランの焼付処理を施した。

上記の光硬化型接着性組成物を2枚のシラン処理ガラス板ではさみ、高圧水銀灯下で該組成物を硬化させ、ガラス・組成物間の接着強さを測定し、得られた結果を第4図のグラフに示した。第4図は、接着直後の接着強さを示したものであるが、同じ試験片を80℃、95%RHの雰囲気中に100h放置劣化させた後でも、その接着強さは初期値の90%以上を保った。

接着試験後の試料の破壊状態は、成分物質(イ) / (成分物質(イ) + 成分物質(ロ))が40重

ここで用いた光重合開始剤は、比較例1におけるものと同じ、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンである。

電子機器用部品などに用いる光硬化型接着性組成物は、硬化前後において、耐湿性が優れ、接着部分周辺に汚染がなく、25℃における粘度が $5 \times 10^3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下で作業性が良く、接着強さが6MPa以上であることが望まれている。

第2図の表に明らかなように、本発明になる実施例2の組成No. 1~13のものは、いずれも目標を満たしているのに反し、本発明によるものでない比較例1の組成No. 14~18のものは目標を満たしていない。

実施例 3

直径300mm、厚さ1mmの光ディスク用ガラス円板に実施例1と同様の方法でシラン処理を施した。シラン処理ガラス円板2枚を向い合わせ内周部と外周部を厚さ1mmのアルミニウム系合金リングを介して第2図の表に示す各組成No.の光硬化型接着性組成物で接着せしめ、エア・サ

表

分類		成分物質と特性	組成NO	実施例													比較例				
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
成分物質	(イ)	1-エチル-2-ヒドロキシエチルメタクリレート 重量混合物	70 重量比	70	—	—	—	35	35	35	70	—	—	—	70	100	—	—	—	—	
		2-エチル-2-ヒドロキシエチルメタクリレート 重量混合物	—	—	70	—	—	—	—	—	—	50	70	85	—	—	—	—	—	—	
		1-ヘキシル-2-ヒドロキシエチルメタクリレート 重量混合物	—	—	—	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		2-ヘキシル-2-ヒドロキシエチルメタクリレート 重量混合物	—	—	—	—	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		2-ヘキシル-2-ヒドロキシエチルメタクリレート 重量混合物	—	—	—	—	—	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(ロ)	2-ヒドロキシ-3-ブチルメタクリレート	—	—	—	—	70	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		2-ヒドロキシ-3-ヘキシルメタクリレート	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		2-ヒドロキシ-3-オクチルメタクリレート	—	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		両末端メタクリル基含有ポリ(2-ブタジエン) (分子量: 約2000)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	30	15	25	—	—	—	—	—	
		ビスフェノールAジグリシジルエーテルメタクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
(ハ)	2,2-ビス(4-アクリロイルホキシエチル)オキシフェニルプロパン (分子量: 約500)	30	30	30	30	30	30	30	30	—	—	—	—	—	—	100	30	30	30		
	トリメチロロプロパントリメタクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—		
	光重合開始剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
一般モノマー	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70	—	—		
	2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70	—		
	α-ブチルメタクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70		
その他	ジソルホキシプロパン モノメタクリレート	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
特性	耐湿性	光硬化前 20℃ 70%RH 10分	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	白濁	白濁	良		
		光硬化後湿度率(%) 40℃ 95%RH 24h	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	2	<1.5	5	3	2	
	周辺汚染性	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり	
	粘度 mPa・s (25℃)		34	33	90	110	40	50	70	70	80	1200	300	60	150	15	1200	40	38	10	
	接着強度(対ガラス) MPa (25℃)	初期値 20℃ 70%RH 100分放置後	7.5	7.5	7.0	6.7	6.5	7.2	7.2	7.0	7.3	6.6	7.0	7.0	7.2	2.3	1.3	7.5	7.3	2.0	
		7.4	7.5	6.7	6.5	6.3	6.9	6.9	6.5	7.2	6.5	6.9	6.9	7.2	2.0	1.2	6.5	6.5	1.8		

ンドイッチ構造の光ディスクを形成した。

実施例2の組成No. 1～13を用いた光ディスクは、製造作業中および光ディスクの寿命試験(80℃、95%RH、100h)においても異常は認められなかった。

それに反して、比較例1の組成No. 14、17を用いたものは、接着作業中に組成物の白濁・分離がみられ、組成No. 16～18を用いたものは、光ディスク内部の情報記録部分に汚れが付着し、組成No. 14、15、18を用いたものは、寿命試験(80℃、95%RH、100h)中に接着部分に剥れを生じた。

以上述べたように、本発明による光硬化型接着性組成物を用いることにより、高接着力、高信頼性の接着層が高能率で形成できるため、電子機器用部品、光学用部品の性能向上、製造コスト低減が可能になる効果が得られるものである。

4 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例における光硬

型接着性組成物を、2板のシラン処理ガラス板ではさみ、高圧水銀灯照射により硬化させた時のガラス・組成物間の接着強さの、成分物質(イ)/(成分物質(イ)+成分物質(ロ))に対する関係を示すグラフである。

第2図は、本発明の実施例2の組成No. 1～13のものと、本発明によるものでない比較例1の組成No. 14～18のものの、それぞれの組成および特性を比較して掲げた表である。

第 1 図

